



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09324010 A

(43) Date of publication of application: 16.12.1997

(51) Int. Cl. C08F 4/655
C08F 4/657, C08F 10/00

(21) Application number: 08141616
(22) Date of filing: 04.06.1996

(71) Applicant: TOSOH CORP
(72) Inventor: SONE MAKOTO
YOSHIDA OSAMU
MIYASHITA AKIRA

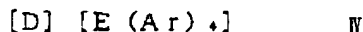
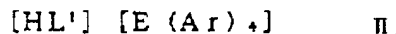
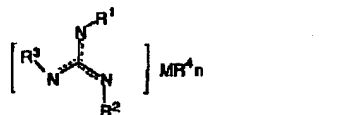
(54) OLEFIN POLYMERIZATION CATALYST
CONTAINING TRANSITION METAL COMPLEX
AND PRODUCTION OF POLYOLEFIN BY
USING THE SAME

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an olefin polymerization catalyst having a new structure by combining a specified transition metal complex with a specified activated promoter.

SOLUTION: This catalyst comprises a transition metal compound represented by formula I (wherein R^1 , R^2 and R^3 , which are independent of each other, are hydrogen atoms, hydrocarbon groups or the like; M is a group 4-6 transition metal in the periodic table; R^4 is a hydrogen atom, a halogen, a hydrocarbon group or the like; and (n) is 2, 3 or 4) and a compound represented by any one of formulas II to V (wherein H is a proton; E is a boron atom or an aluminum atom; L^1 is a Lewis base; L^2 is a Lewis base or a cyclopentadienyl group; A is a cation of Li, Fe or Ag; D is a carbonium cation or a tropylium cation; Ar is a 6-24C aryl or the like; and (m) is 0, 1 or 2), an aluminoxane, a modified clay mineral or magnesium chloride (the compound of any one of formulas II to V, the aluminoxane, the modified clay mineral and the magnesium chloride are collectively referred to as activated promoters).

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-324010

(43)公開日 平成9年(1997)12月16日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F	4/655	M F G	C 0 8 F	4/655
	4/657			4/657
	10/00			10/00

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平8-141616	(71)出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
(22)出願日	平成8年(1996)6月4日	(72)発明者	曾根 誠 三重県四日市市別名3丁目5-1
		(72)発明者	吉田 統 三重県四日市市山城町992-1
		(72)発明者	宮下 晃 埼玉県上尾市小泉84-90

(54)【発明の名称】 遷移金属錯体を用いたオレフィン重合触媒およびそれを用いたポリオレフィンの製造法

(57)【要約】

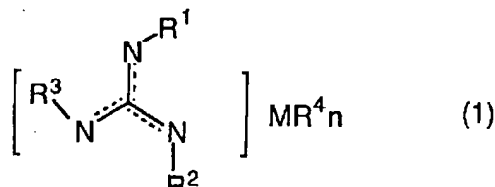
【課題】新規なオレフィン重合触媒を提供し、それを用いたポリオレフィンの製造法を提供すること。

【解決手段】新規な構造を有した遷移金属化合物および活性化助触媒、または新規な構造を有した遷移金属化合物、活性化助触媒および有機アルミニウム化合物からなるオレフィン重合触媒を用いる。

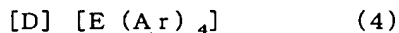
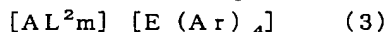
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式 (1)

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は各々独立して水素、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素を置換基として有するシリル基であり、 M は周期表4ないし6族の遷移金属であり、 R^4 は水素、ハロゲン、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を置換基として有するアルコキシ基もしくはアミド基であり、 n は2、3または4である。)で表される遷移金属化合物、および(B)下記一般式(2)ないし(5)



(式中、 H はプロトンであり、 E はホウ素原子またはアルミニウム原子である。 L^1 はルイス塩基、 L^2 はルイス塩基または置換もしくは無置換のシクロペンタジエニル基である。 A はリチウム、鉄および銀からなる群より選ばれる1種の金属の陽イオンであり、 D はカルボニウムカチオンまたはトロピリウムカチオンである。 Ar は炭素数6~24のアリール基、アラルキル基、またはハロゲン、炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を置換基として有するアリール基もしくはアラルキル基である。 m は0、1または2である。)のいずれかで表される化合物、アルミノキサン、変性粘土鉱物もしくは塩化マグネシウム(以下、上記の一般式(2)ないし

(5)によって表される化合物、アルミノキサン、変性粘土鉱物および塩化マグネシウムを総称して活性化助触媒とする。)からなることを特徴とするオレフィン重合触媒。

【請求項2】請求項1に記載の(A)遷移金属化合物および(B)活性化助触媒、および(C)有機アルミニウム化合物からなることを特徴とするオレフィン重合触媒。

【請求項3】請求項1または2に記載のオレフィン重合触媒成分を(D)固体担体に担持してなるオレフィン重合固体触媒

【請求項4】請求項1ないし3のいずれかに記載のオレフィン重合触媒またはオレフィン重合固体触媒で(E)オレフィンを予備重合させてなるオレフィン予備重合触媒。

【請求項5】請求項1ないし4のいずれかに記載の重合触媒と、(F)有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物または有機アルミニウム化合物とからなるオレフィン重合固体触媒。

【請求項6】請求項1ないし5のいずれかに記載の重合触媒を用いてオレフィンの重合を行うことを特徴とするポリオレフィンの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は遷移金属錯体を用いたオレフィン重合触媒およびポリオレフィンの製造法に関するものである。詳しくは主触媒である遷移金属錯体に特徴を有しているオレフィン重合触媒、およびそれを用いたポリオレフィンを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】オレフィンの重合はこれまで工業的にはチーグラー触媒やフィリップス触媒に代表されるように塩化チタンや酸化クロムなどの遷移金属成分を塩化マグネシウムやシリカゲルなどの固体成分に担持したものが主流であった。

【0003】しかし最近、遷移金属化合物あるいは有機遷移金属化合物を用いたポリオレフィン製造用の触媒が盛んに報告され、錯体触媒、可溶性錯体触媒の可能性について様々な検討がなされている。

【0004】そして、そのほとんどがメタロセン化合物として総称される有機遷移金属化合物であり、これらの化合物はシクロペンタジエニル誘導体を必須成分とするものである。この公知技術としては、例えば、特開昭58-19309号公報には、重合に好ましく用いられるものとして、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドあるいはビス(置換シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドが記載されている。

【0005】また、Makromol. Chem., Makromol. Symp., 48/49, 333-347, (1991)、Angew. Chem., 101, 11, 1536-1538, (1989)、J. Am. Chem. Soc., 109, (21), 6544-6545, (1987)には、得られるポリオレフィンに立体を規制すると言う特徴を有するものとして2つのシクロペンタジエニル誘導体を架橋した構造を有するエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライドあるいはジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライドなどの記載がある。

【0006】さらに、特開平3-139504号公報には、共重合性を飛躍的に改良した拘束幾何構造を有する有機遷移金属化合物も、実際は、その重要な錯体の構成成分としてシクロペンタジエニル誘導体を有しており、ハーフメタロセン錯体などと呼ばれ、一種のメタロセン

化合物の範疇の化合物と言える、という記載がある。このようにオレフィンを重合可能な錯体において錯体を安定化させる重要な因子である配位子は、ほとんどがシクロペンタジエニル誘導体に限定されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記のような従来の技術に鑑みてなされたものであって、その目的は多岐に渡るオレフィンの重合技術分野において従来見出だされていない新しい構造を有するオレフィン重合触媒を提供し、本技術分野において新たな触媒の製造、開発に供すること、ならびにそれを用いたポリオレフィンの製造法を提供することにある。

【0008】

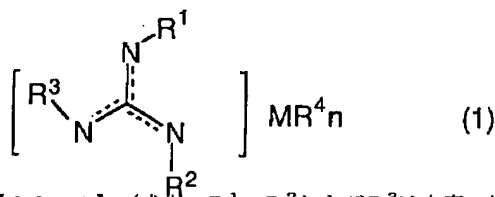
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、新しいオレフィン重合触媒およびそれを用いたポリオレフィンの製造法を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち本発明は、(A) 下記一般式

(1)

【0010】

【化2】



【0011】(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は水素、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素を置換基として有するシリル基であり、Mは周期表4、5もしくは6族の遷移金属であり、 R^4 は水素、ハロゲン、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素を置換基として有するアルコキシ基もしくはアミド基であり、nは2、3または4である。)で表される遷移金属化合物、および(B) 下記一般式(2)ないし(5)

$[\text{HL}^1] [\text{E}(\text{Ar})_4]$ (2)

$[\text{AL}^2\text{m}] [\text{E}(\text{Ar})_4]$ (3)

$[\text{D}] [\text{E}(\text{Ar})_4]$ (4)

$\text{E}(\text{Ar})_3$ (5)

(式中、Hはプロトンであり、Eはホウ素原子またはアルミニウム原子である。 L^1 はルイス塩基、 L^2 はルイス塩基または置換もしくは無置換のシクロペンタジエニル基である。Aはリチウム、鉄および銀からなる群より選ばれる1種の金属の陽イオンであり、Dはカルボニウムカチオンまたはトロピリウムカチオンである。Arは炭素数6~24のアリール基、アラルキル基、またはハロゲン、炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を

置換基として有するアリール基もしくはアラルキル基である。mは0から2の整数である。)のいずれかで表される化合物、アルミノキサン、変性粘土鉱物もしくは塩化マグネシウム(以下、上記の一般式(2)ないし

(5)によって表される化合物、アルミノキサン、変性粘土鉱物および塩化マグネシウムを総称して活性化助触媒とする。)、または(A)遷移金属化合物、(B)活性化助触媒および(C)有機アルミニウム化合物からなることを特徴とするオレフィン重合触媒、およびそれらを用いたポリオレフィンの製造法に関するものである。

【0012】また、このオレフィン重合触媒成分を

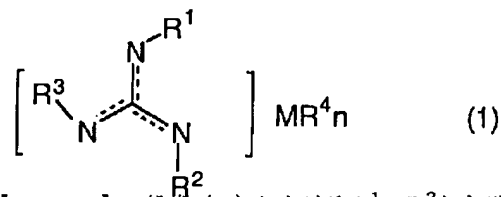
(D)固体状担体に担持してなるオレフィン重合固体触媒、あるいはオレフィン重合触媒またはオレフィン重合固体触媒で(E)オレフィンを予備重合させてなるオレフィン予備重合触媒、さらに本発明により得られたオレフィン重合固体触媒と、(F)有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物または有機アルミニウム化合物とからなるオレフィン重合固体触媒、およびそれらを用いたポリオレフィンの製造法に関するものである。

【0013】以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】本発明において用いられるオレフィン重合触媒の主触媒として用いる周期表4、5もしくは6族の遷移金属とグアニジン化合物を構成成分とする(A)遷移金属化合物は下記一般式(1)で示され、グアニジン化合物と遷移金属が錯形成されたものである。

【0015】

【化3】



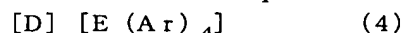
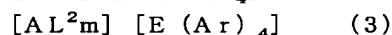
【0016】一般式(1)における R^1 、 R^2 および R^3 は水素、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素を置換基として有するシリル基であり、ヘテロ原子とは酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子、珪素原子、ゲルマニウム原子等を例示できる。炭化水素基およびヘテロ原子含有炭化水素基の例としては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ベンジル基、メトキシベンジル基、ジメチルアミノベンジル基、トリメチルシリルメチレン基等のアルキル基、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、o-エチルフェニル基、m-エチルフェニル基、p-エチルフェニル基、o-イソプロピルフェニル基、m-イソプロピルフェニル基、p-イソプロピルフェニル基、o-ブチルフェニル基、m-ブチルフェニル基、p-ブチルフェニル基、o-(t-ブ

チル) フェニル基、*m*- (*t*-ブチル) フェニル基、*p*- (*t*-ブチル) フェニル基、*o*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*o*-ジメチルアミノフェニル基、*m*-ジメチルアミノ基、*p*-ジメチルアミノ基、2, 6-ジメチルフェニル基、2, 6-ジエチルフェニル基、2, 6-ジプロピルフェニル基、2, 6-ジブチルフェニル基、2, 6-ジ (*t*-ブチル) フェニル基、2, 6-ジ (*sec*-ブチル) フェニル基、2, 6-ジフェニルフェニル基、2, 6-ジメトキシフェニル基、2, 6-ビス (ジメチルアミノ) フェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリエチルフェニル基、2, 4, 6-トリプロピルフェニル基、2, 4, 6-トリ (イソプロピル) フェニル基、2, 4, 6-トリブチルフェニル基、2, 4, 6-トリ (*t*-ブチル) フェニル基、2, 4, 6-トリ (*sec*-ブチル) フェニル基、2, 4, 6-トリフェニルフェニル基、2, 4, 6-トリメトキシフェニル基、2, 4, 6-トリ (ジメチルアミノ) フェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基等のアリール基を挙げることができる。炭化水素基あるいはヘテロ原子含有炭化水素基を置換基として有するシリル基の例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリブチルシリル基、トリフェニルシリル基、ジメチルメトキシシリル基、ジメチルフェニルシリル基等を挙げることができる。Mはチタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子、バナジウム原子、ニオブ原子、タンタル原子、クロム原子、モリブデン原子またはタングステン原子等を挙げることができる。R⁴は水素、ハロゲン、炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基または炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を置換基として有するアルコキシ基もしくはアミド基であり、ハロゲンはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等である。炭化水素基およびヘテロ原子含有炭化水素基の例として、メチル基、エチル基、イソプロピル基、プロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ベンジル基、メトキシベンジル基、ジメチルアミノベンジル基、トリメチルシリルメチレン基等のアルキル基、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、*o*-エチルフェニル基、*m*-エチルフェニル基、*p*-エチルフェニル基、*o*-イソプロピルフェニル基、*m*-イソプロピルフェニル基、*p*-イソプロピルフェニル基、*o*-ブチルフェニル基、*m*-ブチルフェニル基、*p*-ブチルフェニル基、*o*- (*t*-ブチル) フェニル基、*m*- (*t*-ブチル) フェニル基、*p*- (*t*-ブチル) フェニル基、*o*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*o*-ジメチルアミノフェニル基、*m*-ジメチルアミノ基、*p*-ジメチルアミノ基、2, 6-ジメチルフェニル基、2, 6-ジエチルフェニル基、2, 6-ジプロピルフェニル基、2, 6-ジ

ブチルフェニル基、2, 6-ジ (*t*-ブチル) フェニル基、2, 6-ジ (*sec*-ブチル) フェニル基、2, 6-ジフェニルフェニル基、2, 6-ジメトキシフェニル基、2, 6-ビス (ジメチルアミノ) フェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリエチルフェニル基、2, 4, 6-トリプロピルフェニル基、2, 4, 6-トリ (イソプロピル) フェニル基、2, 4, 6-トリブチルフェニル基、2, 4, 6-トリ (*t*-ブチル) フェニル基、2, 4, 6-トリ (*sec*-ブチル) フェニル基、2, 4, 6-トリフェニルフェニル基、2, 4, 6-トリメトキシフェニル基、2, 4, 6-トリ (ジメチルアミノ) フェニル基、2, 4, 6-トリフルオロフェニル基等のアリール基を挙げることができる。またアルコキシ基、アミド基は上述した炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基を置換基として有するものが挙げられる。nは2、3または4である。

【0017】本発明のオレフィン重合触媒の構成成分の一つである(B) 活性化助触媒とは、本発明の触媒系の主触媒である(A) 遷移金属化合物それ自身、または(A) 遷移金属化合物と(C) 有機アルミニウム化合物との反応によって得られる生成物との間の作用または反応により、ポリオレフィンを製造することが可能な活性種を形成する化合物のことをいう。

【0018】これら化合物としては、一般式(2)で表されるプロトン酸、一般式(3)で表されるイオン化イオン性化合物、一般式(4)で表されるルイス酸および一般式(5)で表されるルイス酸性化合物のいずれかの構造を有する化合物



(式中、Hはプロトンであり、Eはホウ素原子またはアルミニウム原子である。L¹はルイス塩基、L²はルイス塩基または置換もしくは無置換のシクロペンタジエニル基である。Aはリチウム、鉄および銀からなる群より選ばれる1種の金属の陽イオンであり、Dはカルボニウムカチオンまたはトロピリウムカチオンである。Arは炭素数6~24のアリール基、アラルキル基、またはハロゲン、炭化水素基もしくはヘテロ原子含有炭化水素基を置換基として有するアリール基もしくはアラルキル基である。mは0、1または2である。)、一般式(6)および/または(7)で示されるアルミノキサン、変性粘土鉱物または塩化マグネシウム化合物を示すことができる。

【0019】一般式(2)で表されるプロトン酸の例として、ジエチルオキシニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ジメチルオキシニウムテトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、テトラメチレ

ンオキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ヒドロニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、N, N-ジメチルアニリンテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ-n-ブチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ジエチルオキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート、ジメチルオキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート、テトラメチレンオキシニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート、ヒドロニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート、N, N-ジメチルアニリンニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート、トリ-n-ブチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0020】一般式（3）で表されるイオン化イオン性化合物の例としては、リチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、リチウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート等のリチウム塩、またはそのエーテル錯体、フェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、フェロセニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート等のフェロセニウム塩、シルバーテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、シルバーテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート等の銀塩等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

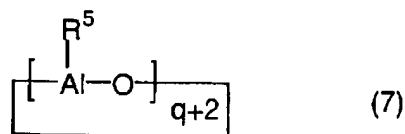
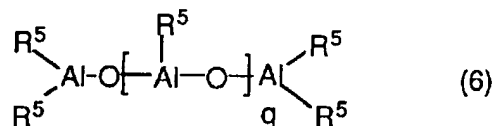
【0021】一般式（4）で表されるルイス酸の例としては、トリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート、トロピリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トロピリウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）アルミネート等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0022】一般式（5）で表されるルイス酸性化合物の例としては、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、トリス（2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル）ボラン、トリス（2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル）ボラン、トリス（3, 4, 5-トリフルオロフェニル）ボラン、フェニルピスー（ペンタフルオロフェニル）ボラン、トリス（3, 4, 5-トリフルオロフェニル）アルミニウム等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0023】一方、本発明のオレフィン重合触媒の構成成分である（B）活性化助触媒がアルミノキサンの場合、例えば一般式（6）および／または（7）で示される。

【0024】

【化4】



【0025】（式中、R⁵は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、炭素数1～20の炭化水素基であり、qは2から60の整数である）

また、ここに示した直鎖状あるいは環状の構造以外に、部分的あるいは全体がアルミニウム原子、酸素原子およびアルキル基によるクラスター状構造を有していても良い。このアルミノキサンは一般には有機アルミニウム化合物と水を有機溶媒中または有機アルミニウム化合物と塩もしくは酸化物の水和物を有機溶媒中で反応させ得ることができ、公知の方法によって製造したものを用いることができる。例えば、トリメチルアルミニウムに脱水和、脱硫酸された精製トルエンを加えて溶解したトリメチルアルミニウムのトルエン溶液と水とを、常にアルミニウム原子と水の比が1となるように滴下し、滴下終了後攪拌し、室温に反応溶液を昇温することでメチルアルミノキサンのトルエン溶液を得る、という方法等が例示できる。

【0026】一般式（6）および（7）において、R⁵は各々同一でも異なってもよく、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、オクチル基などの炭素数1～20の炭化水素基である。また、qは2～60の整数である。

【0027】また、本発明のオレフィン重合触媒の構成成分である（B）活性化助触媒が塩化マグネシウムの場合、塩化マグネシウムは公知の方法によって調製され、遷移金属あたりの使用量は特に制限はない。

【0028】さらに、本発明のオレフィン重合触媒の構成成分である（B）活性化助触媒が変性粘土鉱物である場合、その粘土鉱物は微結晶性のケイ酸塩を主成分とする微粒子であり、その大部分は層状構造を成しており、層の中に種々の大きさの負電荷を有している。粘土鉱物を前述の負電荷の大きさで分類すると、化学式あたりの負電荷が0であるパイオフィライト、カオリナイト、ディッカイトおよびタルク群、その負電荷が0.25から0.6であるスメクタイト群、0.6から0.9であるパーミキュライト群、およそ1である雲母群、およそ2である脆雲母群に分けることができ、ここで示した各群にはそれぞれ各種の鉱物が含まれる。スメクタイトに属する粘土鉱物としては、モンモリロナイト、バイデライト、サボナイト、ヘクトライト等があげれる。またこれ

らの粘土鉱物は天然に存在するが、人工合成により不純物の少ないものを得ることができる。本発明においては、ここに示した天然の粘土鉱物および人工合成により得られる粘土鉱物の全てが使用でき、また上記に例示がないものでも、粘土鉱物の定義に属するものは全て用いることができる。

【0029】変性粘土鉱物は上記の粘土鉱物の層間に一般式(8)に示した化合物でカチオン性の物質を導入したものであり、その変性に用いる化合物は、以下の一般式(8)で示される。

【0030】 $[C^+][An^-]$ (8)

式中、 $[C^+]$ で示されるカチオン部分は、活性プロトンを含むものと含まないものとに大別される。具体的には、活性プロトンを含むものとしてトリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、トリプロピルアンモニウム、トリブチルアンモニウム、N, N-ジメチルアニリウム、N, N-ジエチルアニリウム、N, N, 2, 4, 5-ペンタメチルアニリウム、トリフェニルホスホニウム、トリーオ-トリルホスホニウム、トリーp-トリルホスホニウム、トリメチルホスホニウム、ジメチルオキシニウム、ジエチルオキシニウム等で表されるプレンステッド酸、あるいは活性プロトンを含むカルボニウム、オキシニウムまたはスルホニウムカチオンの例としてトリフェニルカルベニウム、トロピリウムイオン等で表される化合物等が例示できる。さらに、銀イオン、フェロセニウムイオン等が例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0031】一般式(8)の式中、 $[An^-]$ で示されるアニオン部分としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲンアニオンあるいは硫酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェート、テトラフルオロボレート、テトラフェニルボレート等が例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0032】上記化合物の例としてはトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン、N, N, 2, 4, 5-ペンタメチルアニリンの塩酸塩、フッ化水素酸塩、臭化水素酸塩およびヨウ化水素酸塩、またはトリフェニルホスフィン、トリーオ-トリルホスフィン、トリーp-トリルホスフィン、トリメシチルホスフィンの塩酸塩、フッ化水素酸塩、臭化水素酸塩およびヨウ素酸塩、あるいはプロモトリフェニルメタン、クロロトリフェニルメタン、トロピリウムブロマイド、フェロセニウム硫酸塩、フェロセニウムヘキサフルオロフォスフェート、フェロセニウムテトラフェニルボレート等が例示できるが、これらに限定されるものではない。

【0033】上記粘土鉱物と粘土鉱物の層間にカチオン性の物質を導入可能な化合物とで処理して得られた変性粘土鉱物を、(A)遷移金属化合物を活性化することが

可能な(B)活性化助触媒にする方法および(B)活性化助触媒として用いる際の(A)遷移金属化合物との量比については特に制限はない。粘土鉱物を変性させる上で、一般式(8)で示される化合物は粘土鉱物のカチオン交換量と等量以上を反応させて用いることが好ましい。また、変性の際に用いる溶媒としては、粘土鉱物を膨潤させることのできるものであれば特に制限なく用いることができるが、一般に用いる有機溶剤、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ペンタン、ヘキサン、塩化メチレン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトンあるいはそれらの混合溶媒などを例示できるが、その他に水も用いることができる。

【0034】(A)遷移金属化合物および(B)活性化助触媒と共に用いることのできる(C)有機アルミニウム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、一般式(9)で表される化合物を挙げることができる。

【0035】 $(R^6)_3Al$ (9)

(式中、 R^6 は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン、炭化水素基、炭化水素基を置換基として有する置換アミド基、炭化水素基を置換基として有する置換アルコキシド基を示し、そのうち少なくとも1つは炭化水素基である。)

上記一般式(9)で表される化合物としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム等を例示することができる。触媒調製の際の(A)遷移金属化合物と(B)活性化助触媒の量比、または(C)成分を用いる際の(A)遷移金属化合物と(C)有機アルミニウム化合物の量比に制限はない。(B)活性化助触媒が一般式(2)、(3)、

(4)または(5)で表される化合物で表される場合、(A)遷移金属化合物と(B)活性化助触媒のモル比が(A成分):(B成分)=10:1~1:1000が好ましく用いられ、特に好ましくは3:1~1:100の範囲が用いられる。また、(A)遷移金属化合物と(C)有機アルミニウム化合物の比は特に制限はないが、(A)遷移金属化合物と(B)有機アルミニウム化合物の金属原子当たりのモル比が(A成分):(C成分)=100:1~1:100000の範囲で好ましく用いられ、特に好ましくは1:1~1:100000の範囲で用いられる。

【0036】(B)活性化助触媒が一般式(6)および/または(7)で表される場合、(A)遷移金属化合物と(B)活性化助触媒の金属原子当たりのモル比が(A成分):(B成分)=100:1~1:1000000が好ましく用いられ、特に好ましくは1:1~1:1000000の範囲が用いられる。また、(A)遷移金属化合物と(C)有機アルミニウム化合物の比は特に制限はないが、(A)遷移金属化合物と(C)有機アルミニウム化合物の金属原子当たりのモル比が(A成分):(C

成分) = 100 : 1 ~ 1 : 100000 の範囲で好ましく用いられ、特に好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 10000 の範囲で用いられる。

【0037】さらに、(B) 活性化助触媒が変性粘土鉱物である場合、(A) 遷移金属化合物と (B) 活性化助触媒のモル比は特に限定されないが、(A) 遷移金属化合物が反応するのに十分な量の変性粘土鉱物を加えることが望ましい。

【0038】本発明において、(B) 活性化助触媒として用いる化合物と (A) 遷移金属化合物とから触媒を調製する方法については特に制限はなく、調製の方法として、各成分に関して不活性な溶媒または重合を行うモノマーを溶媒として用い、混合する方法などを挙げることができる。また、これらの成分を反応させる順番に関しても特に制限はなく、この処理を行う温度、処理時間も特に制限はない。

【0039】本発明のオレフィン重合触媒は、通常の方法、すなわちスラリー重合、気相重合、高圧重合、溶液重合、塊状重合のいずれにも使用できる。

【0040】本明細書において、重合とは単独重合のみならず共重合をも包含した意味で用いられることがあり、これら重合により製造されるポリオレフィンは単独重合体のみならず共重合体をも包含した意味で用いられることがある。

【0041】さらに本発明においては、上記記載の新規な触媒系を用いて実質的なポリマー粒子の形成下にポリオレフィンを安定的に生産する方法を示している。

【0042】本発明のオレフィン重合触媒またはオレフィン重合固体触媒で (E) オレフィンを予備重合させてなるオレフィン予備重合触媒の存在下にポリオレフィンを製造すると、得られるポリオレフィンは高い嵩密度を有し、ポリオレフィンの反応器壁への付着などが起こらず、特に気相重合やスラリー重合で安定な製造が実現される。

【0043】以上の (A) 遷移金属化合物および (B) 活性化助触媒、または (A) 遷移金属化合物、(B) 活性化助触媒および (C) 有機アルミニウム化合物を、

(D) 固体状担体に担持させ、オレフィン重合固体触媒として使用することができる。オレフィン重合固体触媒の構成成分として用いられる (D) 固体状担体は無機あるいは有機の化合物であり、無機化合物の具体的な例としては、無機酸化物と無機ハロゲン化物が挙げられる。更に詳しくは、無機酸化物の例として、アルミナ、シリカおよびマグネシア等の典型元素の酸化物、チタニアおよびジルコニア等の遷移金属酸化物並びにシリカーアルミナ、シリカーマグネシア等の複合酸化物などが挙げられる。無機ハロゲン化物の具体的な例としては、塩化マグネシウム等のアルカリ土類金属のハロゲン化物および塩化アルミニウム等が挙げられる。これらの化合物には通常不純物として、 K_2CO_3 、 $BaSO_4$ 等のアルカリ

金属やアルカリ土類金属の炭酸塩や硫酸塩などの塩が含まれ、無機ハロゲン化物には水酸化物や酸化物が含まれる。上記の無機酸化物または無機ハロゲン化物は、これらの不純物を含んだ形で使用することができるが、予めこれらの不純物を除去または低減する操作を施して使用することもできる。また、有機化合物としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリスチレンなどのポリオレフィン、およびこれらのポリオレフィンとポリメタクリル酸エチル、ポリエステル、ポリイミドなどの極性ポリマーとの混合物を例示することができる。さらに有機化合物が共重合体を形成していてもよい。

【0044】本発明において用いられる (D) 固体状担体の形状には特に制限はないが、粒子径が $5 \sim 200 \mu m$ 、細孔径が $1 \sim 100 \mu m$ の顆粒状または微粒子状であることが好ましい。

【0045】本発明のオレフィン重合固体触媒の構成成分として、(F) 有機リチウム化合物、有機マグネシウム化合物あるいは有機アルミニウム化合物を用いる場合は、一般式 (10)、(11) および (12) で表される化合物を挙げることができる。

【0046】 R^7Li (10)

(式中、 R^7 は、水素原子、アミド基、アルコキシド基あるいは炭化水素基を示す)

$(R^8)_2Mg$ (11)

(式中、 R^8 は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン、炭化水素基、炭化水素基を置換基として有する置換アミド基、炭化水素基を置換基として有する置換アルコキシド基を示し、そのうち少なくとも1つは炭化水素基である。)

$(R^9)_3Al$ (12)

(式中、 R^9 は互いに同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン、炭化水素基、炭化水素基を置換基として有する置換アミド基、炭化水素基を置換基として有する置換アルコキシド基を示し、そのうち少なくとも1つは炭化水素基である。)

一般式 (10)、(11) および (12) で表される化合物の例としては、メチルリチウム、ブチルリチウム、メチルマグネシウムクロライド、ジメチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ベンジルマグネシウムクロライド、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムあるいはトリイソブチルアルミニウムなどを挙げることができる。

【0047】本発明の、オレフィン重合触媒またはオレフィン重合固体触媒で予備重合してなるオレフィン予備重合触媒の構成成分である (E) オレフィンは、特に制限はないが、炭素数 2 ~ 16 の α -オレフィンまたは環状オレフィンが好ましく、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、スチレン等の α -オレフィン；ブタジエ

ン、1, 4-ヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン等の共役および非共役ジエン；シクロブテン等の環状オレフィン等が例示できる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上の混合成分として用いてもよい。

【0048】本発明において、重合に用いられるオレフィンにはエチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、スチレン等の α -オレフィン；ブタジエン、1, 4-ヘキサジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン等の共役および非共役ジエン；シクロブテン等の環状オレフィン等が例示され、さらに、エチレンとプロピレンとスチレン、エチレンと1-ヘキセンとスチレン、エチレンとプロピレンとエチリデンノルボルネンのように、3種以上の成分を混合して重合することもできる。

【0049】本発明において、2種以上の(E)オレフィンを用いて予備重合を行う場合には、逐次あるいは同時に反応系中に添加し、予備重合を行うこともできる。

【0050】本発明のオレフィン重合触媒またはオレフィン重合固体触媒の成分を用いて予備重合を行う方法に関しては、オレフィン重合触媒と(E)オレフィンが重合しうる条件であれば特に制限されないが、反応温度は-50~100℃、好ましくは-20~60℃、より好ましくは-10~40℃の範囲で、反応圧力は常圧下または加圧下にて実施することができる。反応を気相中で実施する場合には流動条件下で、液相中で実施の場合には攪拌条件下で十分接触させることが好ましい。

【0051】本発明において用いられる(A)遷移金属化合物を触媒成分として用いる場合、2種類以上の

(A)遷移金属化合物を用いて重合を行うことも可能である。

【0052】本発明において、オレフィンの重合は気相でも液相でも実施することができ、特に気相にて実施する場合には、粒子形状の整ったオレフィン重合体を効率よく安定的に生産することができる。また、重合を液相で行う場合、用いる溶媒は一般に用いられる有機溶媒であれば特に制限はなく、ベンゼン、トルエン、キシレン、イソブタン、ペンタン、ヘプタン、ガソリン等が例示できる。さらに、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどオレフィン自身を溶媒として用いることができる。

【0053】本発明による方法を用いてオレフィン重合体を製造する上で、重合温度、重合時間、重合圧力、モノマー濃度などの重合条件については特に制限はないが、重合温度は-100~300℃、重合時間は10秒~20時間、重合圧力は常圧~3000Kg/cm²の条件にて実施することが好ましい。また、重合時に水素

を加えることにより、製造されるポリオレフィンの分子量の調節を行うことも可能である。重合はバッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法でも行うことが可能であり、重合条件を変えて2段以上に分けて行うことも可能である。また重合終了後に得られるポリオレフィンは公知の方法により重合溶媒から分離回収され、乾燥してポリオレフィンを製造することができる。

【0054】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いてさらに詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0055】反応はすべて乾燥、精製した窒素あるいはアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行い、反応に用いた溶媒はすべてPergamon社発行の「Purification of Laboratory Chemicals 2nd Edition」等に記載の公知の方法により精製、乾燥または脱酸素を行った。有機遷移金属化合物の同定には¹H-NMR(日本電子社製G PX-400型 NMR測定装置)を用いて行った。

【0056】参考例1 [(C₆H₅N)₃C]TiCl₂の合成

トリフェニルグアニジン 1.48g(5.16mmol)をヘキサン30mlに懸濁させ、nBuLiの1.6Mのヘキサン溶液7.9mlを-50℃で反応させゆっくりと室温に昇温した。反応溶液を静置し上澄みを除去することで白色沈殿を得た。これをトルエン50mlに溶解させた四塩化チタン 0.720ml(5.16mmol)のトルエン溶液と-50℃で混合し、ゆっくり室温まで昇温し、濃赤色の溶液を得た。この反応混合物を濾過し、生成した無機塩を除去した後ヘキサン/トルエン中で再結晶を繰り返して[(C₆H₅N)₃C]TiCl₂ 0.657gを得た。分析結果を表1に示す。

【0057】

【表1】

合成例	錯体名/化学式	¹ H-NMR in CDCl ₃ δ (ppm), H ₂ O
1	トリフェニルグアニジン [(C ₆ H ₅ N) ₃ C]TiCl ₂	5.94(s), 6.30(d), 6.69-7.18(m)
2	トリフェニルグアニジン [(C ₆ H ₅ N) ₃ C]ZrCl ₂	6.01(s), 6.38(d), 6.60-7.22(m)
3	トリフェニルグアニジン [(C ₆ H ₅ N) ₃ C]Zr(CH ₂ C ₆ H ₅) ₂	2.42(s), 6.16(s), 6.60(d), 6.77(d), 6.85-7.00(m), 7.12-7.32(m)
4	トリフェニルグアニジン [(C ₆ H ₅ N) ₃ C](C ₅ H ₅)TiCl	6.55(s), 7.10(m), 7.19(m)

【0058】参考例2 [(C₆H₅N)₃C]ZrCl₂の合成

トリフェニルグアニジン 1.71g (5.94mmol) をエーテル20mlに懸濁させ、nBuLiの1.6Mのヘキサン溶液8.0mlを-78℃で反応させゆっくりと室温に昇温した。ここで白色の懸濁液を得た。これをエーテル70mlに溶解させた四塩化ジルコニウム 1.38g (5.92mmol) のエーテル懸濁液と-78℃で混合し、ゆっくり室温まで昇温し、加熱環流を1時間することで淡黄色の溶液を得た。この反応混合物を濾過し、生成した無機塩を除去した後ヘキサン/トルエン中で再結晶を繰り返して[(C₆H₅N)₃

C]ZrCl₂ 2.145gを得た。分析結果を表1に示す。

【0059】参考例3 [(C₆H₅N)₃C]Zr(C₅H₅)₂の合成

トリフェニルグアニジン 162.9mg (0.566mmol) をヘキサン25mlに懸濁させ、これをヘキサン10mlに懸濁させたテトラベンジルジルコニウム 257.7mg (0.566mmol) のヘキサン懸濁液と室温で混合し、加熱環流を12時間することで淡黄色の溶液を得た。この反応混合物を濾過し、ヘキサン/トルエン中で再結晶を繰り返して[(C₆H₅N)₃C]Zr(C₅H₅)₂ 134mgを得た。分析結果を表1に示す。

【0060】参考例4 [(C₆H₅N)₃C](C₅H₅)TiClの合成

トリフェニルグアニジン 329mg (1.14mmol) をヘキサン20mlに懸濁させ、nBuLiの1.6Mのヘキサン溶液1.55mlを-70℃で反応させ、ゆっくりと室温に昇温した。反応溶液を静置し上澄みを除去することで白色沈殿を得た。そして再びヘキサン30mlを加え白色懸濁液とした。これをヘキサン20mlに溶解させたモノシクロペンタジエニルチタニトリクロライド 215.8mg (0.984mmol) のヘキサン溶液と-70℃で混合し、ゆっくり室温まで昇温し、黄色の溶液を得た。この反応混合物を濾過し、生成した無機塩を除去した後ヘキサン/トルエン中で再結晶を繰り返して[(C₆H₅N)₃C](C₅H₅)TiCl 120mgを得た。分析結果を表1に示す。

【0061】実施例1

2 lのオートクレーブに、500mlのトルエン、メチルアルミノキサン(MAO、東ソー・アクゾ(株)製、分子量1121)をアルミニウム原子換算で10mmol、および参考例1で得た遷移金属化合物[(C₆H₅N)₃C]TiCl₂の1.0mol/lのトルエン溶液を10ml加えた。オートクレーブにエチレン圧が8Kg/cm²となるようにエチレンを供給しながら80℃で10分間重合を行い、6.6gのポリマーを得た。製造の条件等を表2に示す。

【0062】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
遷移金属成分 μmol	$[(C_6H_5N)_3C]TiCl_2$ 10.0	$[(C_6H_5N)_3C]ZrCl_2$ 10.0	$[(C_6H_5N)_3C]Zr(CH_2C_6H_5)_2$ 10.0	$[(C_6H_5N)_3C](C_5H_5)TiCl$ 10.0
助触媒 μmol	MAO 10000	MAO 10000	MAO 10000	MAO 10000
重合温度 ℃	80	80	80	80
重合時間 分	10	10	10	10
圧力 Kg/cm ² G	8	8	8	8
トルエン ml	500	500	500	500
収量 g	6.6	12.3	31.2	75.0

【0063】実施例2

参考例2の錯体を用いた以外実施例1と同様の手法により重合を行い、12.3gのポリマーを得た。製造の条件等を表2に示す。

【0064】実施例3

参考例3の錯体を用いた以外実施例1と同様の手法により重合を行い、31.2gのポリマーを得た。製造の条件等を表2に示す。

【0065】実施例4

参考例4の錯体を用いた以外実施例1と同様の手法により重合を行い、75.0gのポリマーを得た。製造の条件等を表2に示す。

【0066】

【発明の効果】本発明によれば、新規な構造を有する遷移金属錯体を主触媒としたオレフィン重合触媒を提供することができ、本発明による触媒をオレフィン重合触媒として用いることでオレフィン重合体を製造することができる。

【0067】

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.